

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-71608

(P2000-71608A)

(43)公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51)Int.Cl.*	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B
B 4 1 J 2/01		D 2 1 H 19/70	
D 2 1 H 19/70		27/00	Z
27/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L (全 9 頁)

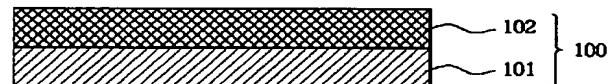
(21)出願番号 特願平11-165140	(71)出願人 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日 平成11年6月11日(1999.6.11)	(72)発明者 一ノ瀬 博文 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(31)優先権主張番号 特願平10-167296	(72)発明者 市岡 正子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(32)優先日 平成10年6月15日(1998.6.15)	(74)代理人 100069877 弁理士 丸島 儀一
(33)優先権主張国 日本 (JP)	

(54)【発明の名称】 被記録媒体およびこの被記録媒体を用いた記録方法

(57)【要約】

【課題】 退色防止、耐水性や保存安定性の向上、滲みや溢れが防止された、インクジェット記録に好適な被記録媒体を提供する。

【解決手段】 基材101上に、熱可塑性樹脂粒子及び無機顔料を含む多孔性インク受容層102を積層した被記録媒体100であり、層102の細孔分布曲線が、細孔半径 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に最大ピークを持ち、細孔半径 $0.001\text{ }\mu\text{m} \sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に少なくとも1つのピークを持ち、且つ半径 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の細孔の容積合計が $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である被記録媒体及びこの被記録媒体にインクジェット記録を行なう方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、熱可塑性樹脂粒子及び無機顔料を含む多孔性インク受容層を積層した被記録媒体において、

前記多孔性インク受容層の細孔分布曲線が、細孔半径 $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲に最大ピークを持ち、細孔半径 $0.001 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲に少なくとも1つのピークを持ち、且つ半径 $0.1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の細孔の容積合計が $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする被記録媒体。

【請求項2】 熱可塑性樹脂粒子と無機顔料の重量比が、 $5.5 : 4.5 \sim 9.5 : 5$ の範囲にある請求項1記載の被記録媒体。

【請求項3】 全ての熱可塑性樹脂粒子のうち、総数の50%以上の該粒子の粒子径が、 $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある請求項1記載の被記録媒体。

【請求項4】 熱可塑性樹脂粒子のVICAT軟化点が、 $30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲にある請求項1項記載の被記録媒体。

【請求項5】 熱可塑性樹脂粒子が、ポリオレフィン系樹脂粒子である請求項1項記載の被記録媒体。

【請求項6】 無機顔料の平均細孔半径が、 $0.005 \mu\text{m} \sim 0.05 \mu\text{m}$ の範囲にある請求項1項記載の被記録媒体。

【請求項7】 基材が、紙から成る請求項1～6の何れか一項記載の被記録媒体。

【請求項8】 多孔性インク受容層が、カチオン性物質を含有する請求項1記載の被記録媒体。

【請求項9】 JIS P 8137のはっ水度試験法による、多孔性インク受容層の最表面のはっ水度が、R7～R10の範囲にある請求項1項記載の被記録媒体。

【請求項10】 請求項1記載の被記録媒体に、インクジェット方式によりインクを着弾させることを特徴とする記録方法。

【請求項11】 被記録媒体の多孔性インク受容層に対し、インクジェット方式によりインクを着弾させた後、該被記録媒体を加熱および／または加圧する請求項10記載の記録方法。

【請求項12】 被記録媒体を加熱および／または加圧した後の、JIS P 8137のはっ水度試験法による、該多孔性インク受容層の最表面のはっ水度が、R9またはR10である請求項11記載の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基材上に多孔性インク受容層を積層した被記録媒体、およびその被記録媒体に対してインクジェット方式により記録を行なう方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、種々の作動

原理によりインクの微小液滴を飛翔させて被記録媒体（紙など）に付着させ、画像や文字などの記録を行なう方式であり、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が高い、現像および定着が不要などの特徴があり、様々な用途において急速に普及している。更に、多色インクジェット記録方式によれば、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画と比較して遜色のない多色画像を形成することも可能であり、作成部数が少ない場合には通常の多色印刷や印画よりも安価に印刷物が得られることから、フルカラー画像記録分野まで広く応用されつつある。

【0003】従来より、記録の高速化、高精細化、フルカラー化等の記録特性の向上の要求に伴って、インクジェット記録装置および記録方法の改良が行われてきたが、同時に、使用する被記録媒体に対しても高度な特性が要求されてきている。

【0004】インクジェット記録方式では、ノズルから被記録媒体に向けてインク液滴を高速で射出する必要上、水または水と有機溶剤の混合液などの溶媒を多量に含むインクが使用される。したがって、高い色濃度の記録画像を得るには、大量のインクを使用しなければならない。また、インク液滴は連続的に射出されるので、インクのドットが接合するビーディング現象が生じ、画像が乱れる場合がある。このビーディング現象を防止するには、被記録媒体のインク吸収量が大きく、かつインク吸収速度が高いことが要求される。

【0005】そこで、吸収性、発色性、解像度を良好なものとするため、特開平2-276670号に記載の様な、基材上に無機粒子（アルミナ水和物等）から成る多孔質層を有する被記録媒体が数多く提案されている。さらに、特開平4-101880号に記載の様な、基材上にインクの溶媒により溶解または膨潤する透明樹脂で構成されたインク定着層を有する被記録媒体が提案されている。

【0006】さらに、インクの吸収性を高めるために、特開昭62-111782号に記載の様な、上下2層の異なる細孔径をもち、多孔質無機粒子とバインダーからなる多孔質粒子層を有する被記録媒体が提案されている。

【0007】また、特開平7-237348号に記載の様な、多孔質アルミナ層の上に、平均粒子径 $0.05 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ の高分子ラテックスとシリカ粒子等の無機微粒子の分散液を塗布乾燥して形成した多孔質高分子層（有機粒子と無機粒子の混合層）を有する被記録媒体も提案されている。

【0008】一方、インクの吸収性を維持しながら解像性を高めるために、特公昭63-22997号に記載の様な、2ヶ所の細孔分布曲線を有する被記録媒体も提案されている。

【0009】また、インクジェット記録方式では、これ

までに、染料成分を溶媒に溶解したタイプのインクを使用することが多かった。しかしながら、この染料インクは、本来、耐光性や耐オゾン性に劣るので、記録物を長期間保存すると、退色、変色するという問題がある。そこで、特開昭58-136482号、米国特許5,374,475号に記載の様な、基材上に熱可塑性樹脂材料から成る多孔質層を設けた被記録媒体に記録を行なった後、熱や圧力の作用により多孔質層を溶解させて緻密にする方法が提案されている。また、特公平2-31673号に記載の様な、基材上にインク吸収量が大きな無機顔料層を形成し、最表層に熱可塑性有機高分子から成るインク受理層を設けた二層構成のインク受容層を有する被記録媒体も提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら従来技術には、以下に述べる問題がある。

【0011】特開平2-276670号に記載の様な、無機粒子から成る多孔質層を有する被記録媒体は、染料インクを使用する場合は十分な耐光性や耐オゾン性が得られない。

【0012】また、特開平4-101880号に記載の様な、インクの溶媒により溶解または膨潤する樹脂を用いたインク定着層を有する被記録媒体は、インクの乾燥速度が遅く、記録後しばらくべたつくという問題がある。

【0013】また、特開昭62-111782号に記載の様な、二層構成のインク受容層を有する被記録媒体によれば、インク吸収能は向上できるが、その二層を形成する工程上、塗膜の均一性を得たり、塗膜欠陥を低減するために、塗工条件や乾燥条件の調整などの不具合が生じ、生産上少なからず問題を有している。

【0014】また、特開平7-237348号に記載の様な、二層構成の上層に高分子ラテックスと無機微粒子を用いて形成した多孔質高分子層を有する被記録媒体によれば、さらにインク吸収能を高めることができるが、同様に二層構成であるために塗膜の均一性を得ることが困難である。特にクラックや裂け目等の欠陥が生じことがある。また、さらに多量のインクを使用した場合においては、多孔質高分子層をどのような細孔構造にすべきかに関して、十分に検討されていない。

【0015】また、特公昭63-22997号に記載の様な、2ヶ所にピークを有する空孔分布曲線を有する被記録媒体において、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の一次粒子の凝集体同士により構成される間隙による空孔と、その一次粒子自身が有する間隙による空孔の2ヶ所の空孔分布曲線のピークを有しているが、ここでは、前記一次粒子による $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下にピークをもつ小さな空孔の細孔容積を多くする($0.2\text{ m}^1/\text{g}$ 以上)ように設定されている。近年の写真調の画像が求められる中、ハーフトーンなどの階調性を高めるために、溶媒量や用いられる界面

活性剤の多いフォトインクを用いる場合には、上記のような細孔構造では必ずしも十分な吸収能が得られるものではない。すなわち、空隙孔径の大きなピークの空孔によるインク吸収性が更に必要となってくるが、非常に小さい一次粒子の凝集したもの同士からなる空孔形成では、十分に大きなピークの空隙をより多く形成することは困難である。そのため、従来の印字方法に比べより高速印字が要求される場合、すなわち印字のパス数減少の際に十分なインク吸収能を得られなかった。

【0016】また、特開昭58-136482号、米国特許5,374,475号に記載の様な、熱可塑性樹脂材料から成る多孔質層に記録を行なった後、多孔質層を溶解させて緻密にする方法によれば、染料インクの退色等の問題は解決できるが、この多孔質層では、より高濃度の記録画像を形成する必要がある場合は、未だインク吸収能が不十分である。

【0017】また、特公平2-31673号に記載の様な二層構成の被記録媒体では、上述した二層構成の被記録媒体と同様に、製造上の問題が残る。

【0018】本発明は、以上説明した各従来技術の課題に鑑みてなされたものであり、インク量の多いインクジェットプリンタや、高い階調性を得るために淡インクを複数回重ねたり、淡インクと濃インクを併用する画像記録に用いる場合でも、滲み、溢れなどが生じず、吸収能が高く、優れた階調性が得られ、更に印字パス数を減少させる等の高速印字の際にも十分な吸収能を発揮することができる。基材の種類を選ぶ必要が無く、また製造も容易で、さらに記録画像の退色が防止され、耐水性が考慮され使用環境に関しても幅広く対応できる被記録媒体、および、その被記録媒体に対して良好に記録を行なうことができる記録方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材上に、熱可塑性樹脂粒子及び無機顔料を含む多孔性インク受容層を積層した被記録媒体において、前記多孔性インク受容層の細孔分布曲線が、細孔半径 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に最大ピークを持ち、細孔半径 $0.001\text{ }\mu\text{m}\sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に少なくとも1つのピークを持ち、且つ半径 $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の細孔の容積合計が $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする被記録媒体である。

【0020】また、本発明は、この被記録媒体の多孔性インク受容層に対し、インクジェット方式によりインクを付着させることを特徴とする記録方法である。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

【0022】図1は、本発明の被記録媒体の一例を示す模式的断面図である。この被記録媒体100は、基材101上に多孔性インク受容層102を積層して成る。

【0023】基材101としては、従来より知られる各

種の部材を制限無く使用できる。例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、E T F E 等のフッ素系樹脂などの各種プラスチック類；銀塗写真に用いられる印画紙、ばらいた紙、レジンコート紙などの特殊加工した紙類；普通紙などの表面加工の無い紙類；などが挙げられる。

【0024】多孔性インク受容層102は、熱可塑性樹脂粒子同士の融着で形成された隙間による細孔を有し、且つ多孔性無機顔料を含んで成る。この被記録媒体100に対して記録を行なう為には、多孔性インク受容層102上にインクを供給すればよく、そのインク中の溶媒分が細孔を通過していく。本発明においては、この熱可塑性樹脂粒子同士の融着により形成される隙間による細孔が、インクの溶媒分の通過吸収の大部分の役目を担う。

【0025】多孔性インク受容層102の細孔の大きさおよび容量は、細孔分布曲線において、細孔半径1～10μmの範囲に最大ピークを持ち、細孔半径0.001μm～0.1μmの範囲に少なくとも1つのピークを持ち、且つ半径0.1μm～20μmの細孔の容積の合計が0.5cm³/g以上という条件を満たすことによって、適正化されている。

【0026】従来の被記録媒体とは異なり、本発明の被記録媒体100の多孔性インク受容層102の細孔分布曲線は、細孔半径1～10μmの範囲に最大ピークを有する。このような比較的大きな径の細孔を形成することにより、特に、高画像濃度を必要とする記録を行なう場合、すなわち使用するインク量が多い場合でも、多孔性インク受容層102は優れたインクの吸収性および透過性を示し、インクの溢れ、滲み等を防ぐことができる。この細孔分布曲線の最大ピークが半径1.0μm未満の範囲に存在する場合は、溶媒分の多いインクを使用すると、細孔による通過吸収が速やかに行われず、滲み等の不具合の原因となる。また、細孔分布曲線の最大ピークが半径10μmを超える範囲にピークが存在する場合は、多孔性インク受容層102の強度が低くなり、記録画像の鮮明性も低下し、記録後に加熱・溶融する際に平滑な面が得られない。

【0027】多孔性インク受容層102の細孔分布の測定は、水銀圧入法〔E. W. WASHIBURN, Proc. Natl. Acad. Sci. 7, P.115 (1921) 等の文献参照〕により求めた空隙量分布曲線（浦野“表面”13(10), P.588 (1975)、小野木、山内、今村、紙パ技協誌、28, 99 (1974)）から空孔分布（微分曲線）を計算して求めることにより実施できる。なお、細孔径の計算は、Barrettらの方法を用いる〔J. Am. Chem. Soc. 73, 373 (1951) 参照〕。

【0028】多孔性インク受容層102において、半径0.1μm～20μmの細孔の容積の合計は0.5cm³/g以上であり、好ましくは2.0cm³/g以上であ

る。この細孔容積の合計を0.5cm³/g以上とすることによって、インクの溶媒分の十分な通過吸収作用が得られる。

【0029】このような多孔性インク樹脂層102の細孔構造は、用いる熱可塑性樹脂の種類、粒子径、多孔性無機顔料の種類、粒子径、および熱可塑性樹脂粒子と多孔性無機顔料の配合比、乾燥条件、膜厚等の関係を、適宜調整することによって形成できる。

【0030】熱可塑性樹脂粒子同士を融着させてその隙間にによる細孔を形成する方法としては、例えば、熱可塑性樹脂粒子と多孔性無機顔料を含む塗工液を、基材101上に塗布し、乾燥して多孔性インク樹脂層102を形成する方法等が、簡便な方法として挙げられる。ここで用いる熱可塑性樹脂粒子は、例えば、水性または非水性の相中の分散物または懸濁物であってもよいし、溶媒または水によるコロイド溶液中のコロイド粒子であってもよい。

【0031】熱可塑性樹脂粒子を構成する樹脂材料としては、例えば、低分子量ポリオレフィン、低密度ポリオレフィン、酢酸-ビニル系ポリオレフィンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン、ポリエステル、スチレン-アクリル共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル等が挙げられる。ただし、これらの樹脂に限定されず、また、これらの樹脂を修飾したものや、他のモノマーを共重合したものも使用可能である。熱可塑性樹脂粒子は、所望に応じて、一種を単独で用いてもよいし、異なる種類の粒子を混合して用いてもよい。

【0032】熱可塑性樹脂粒子の形状は、粒子同士が融着して細孔を形成し得るような形状であればよく、厳密な球状に限定されず、例えば針状等でも構わない。ただし、より均一な細孔を有する多孔性インク受容層102を形成できる点から、真球状に近い形状であることが好ましい。

【0033】多孔性インク受容層102を形成するために用いる全ての熱可塑性樹脂粒子のうち、少なくとも一部が、1μm～100μmの範囲内の粒子径の粒子であることが好ましい。特に、全ての熱可塑性樹脂粒子のうちの50%以上が、1μm～100μmの範囲内の粒子径のものであることが好ましい。この粒子径の範囲は、2μm～20μmの範囲であることが特に好ましい。このような1μm～100μmの粒子径は、従来技術における多孔性樹脂層に用いられている樹脂粒子の粒子径よりも大きなものである。この1μm～100μmの範囲内の粒子径の熱可塑性樹脂粒子を用いることにより、多孔性インク受容層102中に非常に大きな細孔を容易に形成できる。なお、この粒子径の測定は、コールターカウンター法による。

【0034】熱可塑性樹脂粒子の最低造膜温度は、40℃～150℃の範囲にあることが好ましく、50℃～1

30℃の範囲にあることがより好ましい。この最低造膜温度とは、樹脂粒子を塗膜として形成して加熱した際に、これを均一な皮膜として形成可能な最低限の温度である。多孔性インク受容層102を成膜する為には、例えば、加熱・乾燥により熱可塑性樹脂粒子同士を融着させて、上記各条件を満たす細孔構造を形成する必要がある。樹脂粒子同士を過度に融着すると緻密な膜になってしまふし、融着が不十分な場合は十分な膜強度が得られない。したがってその加熱・乾燥は、緻密な膜とはならないが、一定の膜強度を持つ程度に樹脂粒子同士が融着結合するような条件で行なう必要がある。ここで、熱可塑性樹脂粒子の最低造膜温度が40℃以上であれば、樹脂粒子を加熱・乾燥する際に、緻密な膜になり難く、上記各条件を満たす細孔構造を得易い。しかも、乾燥温度を下げる必要がないので、塗布後の膜中の溶媒等を乾燥し易く、乾燥時間が短くて済む。一方、この最低造膜温度が150℃以下であれば、記録後に加熱して多孔性樹脂層を溶融する必要がある場合には、その際の熱処理の温度をあまり高くする必要がなく、基材やインク中の染料等の色材を変形、分解、酸化、着色してしまうなどの問題が生じ難い。

【0035】熱可塑性樹脂粒子のV I C A T軟化点は、10℃～120℃の範囲にあることが好ましく、30℃～80℃の範囲にあることがより好ましい。このV I C A T軟化点が80℃以下であれば、画像形成後の加熱により多孔性樹脂層を溶融する必要がある場合に、速やかに緻密化できる。一方、これが30℃以上であれば、十分な硬さの皮膜が得られ易い。

【0036】本発明において、多孔性インク受容層102は、多孔性無機顔料を含む。この多孔性無機顔料は、熱可塑性樹脂粒子同士の融着で形成された細孔の吸収能を補い、しかもインク中の染料成分等の色材の捕捉や定着の役目を担うことも可能である。この無機顔料は、熱可塑性樹脂粒子同士の融着で形成された細孔や、その融着部等に均一に分散配置されていることが好ましい。

【0037】多孔性無機顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、チタニア、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、ケイ酸アルミニウム、アルミナ水和物、ケイ酸、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、シリカなどが挙げられる。これらは、単独または混合して使用できる。

【0038】特に、インク吸収性や解像性などの画像適性の観点から、シリカ、アルミナ水和物が好ましい。シリカとしては、天然シリカ、合成シリカ、非晶質シリカなどや化学修飾されたシリカ系化合物を用いることができる。特に、正電荷を有するシリカが好ましい。

【0039】また、アルミナ水和物は、正電荷を持っているのでインク中の染料の定着が良く、高光沢、発色の良い画像が得られ、しかも、他の顔料を用いたインク受

容層に比べ低ヘイズで透明性も高くなり、インク受容層に用いる顔料としては非常に好ましいものである。このアルミナ水和物は、例えば、下記一般式により表される。

【0040】 $\text{Al}_2\text{O}_{3-n} (\text{OH})_{2n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$

(式中、nは0、1、2または3の整数の内のいずれかを表し、mは0～10、好ましくは0～5の値を表す。nとmは同時に0にはならない。)

ここで、 mH_2O は、多くの場合結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものなので、mは整数でない値をとることができる。また、この種のアルミナ水和物をか焼すると、mは0の値に達することがあり得る。

【0041】好適なアルミナ水和物としては、X線回折法による分析で非晶質のアルミナ水和物であり、特に、特願平5-125437号、同5-125438号、同5-125439号、同6-114571号に記載のアルミナ水和物が好ましい。

【0042】多孔性無機顔料の粒子径については、平均粒子径 $0.002\text{ }\mu\text{m} \sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ の一次粒子を互いに凝集した2、3次凝集体として、その2、3次凝集体の平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0043】多孔性無機顔料の平均細孔半径は、 $0.005\text{ }\mu\text{m} \sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。このような平均細孔半径の多孔性無機顔料を用いることにより、熱可塑性樹脂粒子同士の融着による隙間の細孔とは別の細孔を形成でき、多孔性インク受容層102の細孔分布曲線において、半径 $0.001\text{ }\mu\text{m} \sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に少なくとも1つのピークが存在することになる。この範囲に少なくとも1つのピークを設けることによって、インク染料の定着が良くなる。

【0044】ここで、無機顔料の2、3次凝集体の平均粒子径を、熱可塑性樹脂粒子の平均粒子径の0.1倍～1倍とすることにより、熱可塑性樹脂粒子同士の融着後、多孔性インク受容層102中における多孔性無機顔料による細孔が上記の範囲にコントロールされ、熱可塑性樹脂粒子同士の融着による隙間の細孔と多孔性無機顔料による細孔の機能分離が可能となり、インクの吸収、解像性の向上がともに果たせる。

【0045】また、本発明においては、熱可塑性樹脂粒子同士の融着により形成される隙間と、多孔性無機顔料が均等配置されることは重要である。すなわち、多孔性インク受容層102中の熱可塑性樹脂粒子同士の融着による隙間の一部に均一に多孔性無機顔料が配置、含有されることにより、多孔性無機顔料により形成される別の細孔によって定着能が発揮される。

【0046】多孔性インク受容層102を形成する方法としては、例えば、熱可塑性樹脂粒子と多孔性無機顔料を混合し、水または溶媒中に分散した溶液を塗工液として用い、基材101上に塗布・乾燥する方法が挙げられ

る。ここで、熱可塑性樹脂粒子と多孔性無機顔料の配合比は、重量比で55:45~95:5の範囲にあることが好ましい。熱可塑性樹脂粒子の比率を55%以上にすると、前述したインク吸収のための大きな細孔が得られ易くなる。また、熱可塑性樹脂粒子の比率を95%以下にすると、多孔性インク受容層102の機械的強度が向上しクラックや粉落ちが発生し難くなる。

【0047】熱可塑性樹脂粒子と多孔性無機顔料を配合して得られる塗工液には、更に、本発明の目的を損なわない範囲内で、分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、抑泡剤、離型剤、防ぼい剤等を添加することもできる。

【0048】塗工液の基材101上への塗工は、例えば、ブレードコート方式、エアナイフコート方式、ロールコート方式、フラッシュコート方式、グラビアコート方式、キスコート方式、ダイコート方式、エクストルージョン方式、スライドホッパー(スライドビート)方式、カーテンコート方式、スプレー方式等により行うことができる。

【0049】塗工液の基材101上への塗工量は、所望とする記録媒体の用途等に応じて、適宜選択すればよい。すなわち、多孔性インク受容層102を適度に厚くすることにより、この層102中に所望の細孔を形成でき、インクの滲み等を良好に防止できる。また適度に薄くすることにより、この層102の強度を向上したり、塗工および乾燥時に塗膜欠陥を生じることを防止でき、全体的に十分なインク吸収量が確保でき、記録物の透明性が確保でき、画像の鮮明度が損なわれ難い。一般的には、吸収量の確保と全体的な膜としての強度を保つ点から、多孔性インク受容層102の厚さ(乾燥後)は、10~200μmの範囲にあることが好ましい。

【0050】基材101上に設けられた塗工層に、必要に応じて加熱による乾燥処理を行うことで、多孔性インク受容層102が得られる。この乾燥処理により、水性媒体(分散媒)が蒸発すると共に、熱可塑性樹脂粒子同士の融着、結合より造膜が起きる。乾燥処理の条件は、用いる塗工液の組成に応じて適宜決定すればよい。例えば、一般に用いられる熱風乾燥炉、赤外線乾燥炉などを単独で、または組合せて用いることができる。

【0051】本発明の被記録媒体は、特にインクジェット記録方式を用いた記録方法に対して非常に好適であるが、他のインクを用いる記録方式に対しても良好に使用できる。

【0052】本発明の被記録媒体は、多孔性インク受容層102にインクを供給して記録を行なったものをそのまま記録物として用いてもよいし、インクを供給しげ記録を行なった後に加熱(および加圧)することにより、多孔性インク受容層を溶融させて緻密化し、これを記録物として用いてもよい。

【0053】インクを供給して記録を行なったものをそ

のまま記録物として用いる場合は、多孔性インク受容層102の膜表面に凹凸が残り、つや消しの紙表面に似た風合いの記録物を得ることができる。この場合、記録後の耐水性を付与するには、あらかじめ多孔性インク受容層102に耐水化剤を含有させたり、カチオン性の物質を含有させると効果的である。更に、多孔性インク受容層102の表面のはっ水性をコントロールすることにより、効果的に耐水性を付与できる。例えば、前述したオレフィン系の樹脂等を熱可塑性樹脂粒子として用いることにより、その表面のはっ水性をコントロールできる。はっ水性をコントロールして耐水性を付与する場合は、JIS P8137のはっ水度試験法による、多孔性インク受容層の最表面のはっ水度を、R7~R10の範囲にすることが好ましい。

【0054】特に、紙基材を用いた被記録媒体に画像記録した記録物は、表面に水分が触れると、インクが滲まずとも紙自体の膨れや変形などが生じるが、上述のように耐水性を付与すれば、そのような問題を回避でき、屋外に添付するポスター等として用いることも可能になる。

【0055】インクを供給した後に加熱(および加圧)することにより、多孔性インク受容層102を溶融させる場合は、図2に示すような、基材201上に緻密化された樹脂層202を有する記録物200が得られる。この緻密化により、記録された膜の表面を平滑化できる。

【0056】この加熱処理には、一般に用いられる熱風乾燥炉、赤外線乾燥炉、熱板などを制限無く、単独または組合せて使用できる。加熱は、被記録媒体の表面または裏面、もしくは両面から行なえばよい。また、加熱処理時に加圧処理を併用してもよい。この場合、加熱処理による溶融が加圧処理より促進されるので、樹脂の緻密化が促進され、より短時間に処理が行なえる。

【0057】加熱処理および加圧処理としては、例えば、ラミネート等に用いられるロール状の熱ロールを通過させ、その後冷却ロールを通過させる方法が挙げられる。このロールの表面を鏡面にすればより平滑な表面が得られ、ロールの表面に形状をもたせねばマット状の表面を得ることも可能となる。

【0058】また、この加熱(および加圧)後の多孔性インク受容層の最表面、すなわち緻密化された樹脂層202の最表面のはっ水度は、R9またはR10であることが好ましい。

【0059】このように多孔性インク受容層102の細孔を溶融化することにより、着弾されたインクの色材は強固に定着され、耐光性、耐オゾン性、耐水性等の耐久特性が格段に向上する。

【0060】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、文中で「%」と記載されているものは重量基

準である。

【0061】<実施例1>図1に示した構成の本発明の被記録媒体を、以下のように作製した。

【0062】まず、アルミニウムドデキシドを加水分解して、アルミナスラリーを得た。次に、このアルミナスラリーに対して、アルミナ水和物固形分が7.9%になるまで水を加え、さらに3.9%の硝酸水溶液を加えてpHを調整し、熟成工程を経て、コロイダルゾルを得た。次に、このコロイダルゾルを75℃でスプレー乾燥して、アルミナ水和物を得た。この時、アルミナ水和物の平均細孔径は0.007μmであった。この測定は、オムニソープ360(COULTER社製)によって行った。このアルミナ水和物をイオン交換水に分散して、15%アルミナ分散液とした。

【0063】一方、低密度ポリエチレンエマルジョン(商品名ケミパールM200、三井化学(株)製、平均粒子径6μm、VICAT軟化点76℃)を予めイオン交換水で希釈して、20%水溶液とした。この20%水溶液を、先に調製した15%アルミナ分散液に混ぜ合わせ、攪拌して、分散状態の塗工液を得た。この塗工液において、エマルジョンの樹脂粒子(熱可塑性樹脂粒子)とアルミナ水和物(多孔性無機顔料)の重量比率(固形分)は80:20であった。

【0064】次に、コート機および乾燥炉を用いて、この塗工液を坪量64g/m²の上質紙(基材101)の上にダイコートし、50℃で乾燥し、厚さ40μmの多孔性インク受容層102を形成した。これにより、基材101上に多孔性インク受容層102を積層して成る被記録媒体100(図1)を得た。

【0065】この被記録媒体100の多孔性インク受容層102についてその細孔分布を、PETフィルム上にその層を形成し、真空状態で24時間以上真空乾燥した後、水銀圧入法により測定した。ここで、測定にはオートポアIII9420(MICROMERITICS社製)を用いた。その結果、細孔分布曲線の最大ピークが、半径2.03μmの位置に存在した。また、1つのピークが半径0.002μmの位置に存在した。半径0.1~20μmの細孔の容積合計は0.67cm³/gであった。

【0066】<実施例2>多孔性無機顔料としてアルミナ水和物の代わりにシリカ粉を使用し、かつ着弾後インクの耐水化を目的としてカチオン化樹脂を塗工液に添加したこと以外は、実施例1と同様にして被記録媒体100を作製した。

【0067】ここでは、シリカ粉(商品名P78A、水沢化学(株)社製、平均細孔半径0.0087μm)をイオン交換水に分散して10%シリカ粉分散液としたものを用い、これを実施例1で用いたものと同じ低密度ポリエチレンエマルジョンの20%水溶液に混ぜ合わせ、カチオン化樹脂(カチオンBB、日本油脂社製)を全塗

工液に対して3%添加し、同様に、攪拌して、分散状態の塗工液を得た。この塗工液において、エマルジョンの樹脂粒子(熱可塑性樹脂粒子)とシリカ粉(多孔性無機顔料)の重量比率(固形分)は90:10であった。また、乾燥後の多孔性インク受容層102の厚さは38μmであった。

【0068】この被記録媒体100の多孔性インク受容層102について、その細孔分布を同様に測定したところ、細孔分布曲線の最大ピークが、半径2.31μmの位置に存在した。また、1つのピークが半径0.025μmの位置に存在した。半径0.1~20μmの細孔の容積合計は1.71cm³/gであった。

【0069】<比較例1>多孔性インク受容層を形成するための塗工液として、アルミナ水和物と水溶性樹脂であるポリビニルアルコールを混合した塗工液を用い、かつ、ダイコート後の乾燥温度を変更したこと以外は、実施例1と同様にして被記録媒体を作製した。

【0070】ここでは、アルミナ分散液は実施例1と同様のものを用い、ポリビニルアルコール(商品名ゴーセノールNH18、日本合成化学工業(株)社製)をイオン交換水に溶解して10%の溶液にして用いた。この塗工液のポリビニルアルコール(熱可塑性樹脂)とアルミナ水和物(多孔性無機顔料)の重量比率(固形分)は10:90であった。また、ダイコート後の乾燥温度は120℃とした。乾燥後の多孔性インク受容層の厚さは38μmであった。

【0071】この被記録媒体の多孔性インク受容層について、その細孔分布を同様に測定したところ、細孔分布曲線のピークは、0.11μmに1ヶ所のみ存在していた。

【0072】<実施例1~2および比較例1の評価>実施例1~2および比較例1で得た各被記録媒体に対して、インクジェットプリンター(商品名BJC-430J、キャノン(株)製)を用い、インク(商品名BC-22e、キャノン(株)製)をセットして、インクの打ち込み量を200%、300%、400%に調整して印字を行ない、下記(1)~(5)の項目について評価を行なった。その評価結果を表1に示した。

【0073】(1)膜質

塗工乾燥形成後の膜表面を、光学顕微鏡(10~100倍)にて観察し、クラックや裂け目が無いものを「○」とし、クラックや裂け目が有るものと「×」とした。

【0074】(2)インク吸収速度(乾燥性)

印字後、定着前の記録物(単色インク量400%)の印字部を指で軽く触っても汚れない時間を測定し、10秒以内を「○」とし、60秒以内を「△」とし、60秒以上経過しても汚れるものを「×」とした。

【0075】(3)吸収能力(滲み、ビーディング)

印字後、定着を行なった記録物の印字部を目視で観察し、滲み、ビーディングの発生の有無を確認し、400

%で発生しないものを「◎」とし、300%で発生しないものを「○」とし、200%で発生しないものを「△」とし、200%で発生するものを「×」とした。

【0076】(4)はっ水性(耐水性)

JIS P8137のはっ水度試験法に従い、滴下した水滴の状態を観察し、はっ水度を求めた。

【0077】(5)処理後の画像透過濃度(O·D)

印字後、定着を行なった記録物(単色インク量400

%)の印字部の画像濃度を、印字側からマクベス濃度計

RD-918を用いて測定した。

【0078】ここで、「評価判定」は、(1)～(3)の各評価項目において「×」の評価結果が無く、(4)の「はっ水性」の評価項目において、はっ水度がR7以上であり、かつ、(5)の「処理後の画像濃度」の評価項目において、画像濃度が1.5以上である場合に「合格」の判定とした。

【0079】

【表1】

表 1

評価項目	実施例1	実施例2	比較例1
(1) 膜質	○	○	×(一部)
(2) インク吸収速度	○	○	△
(3) インク吸収能力	○	○	△
(4) はっ水性	R8	R8	R6
(5) 処理後の画像濃度	1.85	1.80	1.84
評価判定	合格	合格	不合格

【0080】表1に示す通り、実施例1、2においては、各評価項目について良好な結果が得られ、総合的に「合格」と判定されるものであった。一方、比較例1においては、膜の一部にクラックや裂け目が認められ、また、インク吸収速度、インク吸収能力、はっ水性についてもあまり良好な結果が得られず、総合的に「不合格」と判定されるものであった。

【0081】<実施例3～6、比較例2～3>実施例1 30において、熱可塑性樹脂粒子と多孔性無機顔料の比率を

100:0、95:5、80:20、70:30、55:45、40:60に変化させてこと以外は、実施例1と同様にして被記録媒体100を作製した。

【0082】この被記録媒体100の多孔性インク受容層102について、その細孔分布を実施例1で行った評価と同様の測定した。更に、実施例1と同様に(1)～(5)の評価を行なった。その結果を表2に示す。

【0083】

【表2】

表 2

	比較例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例3
評価項目/比率	100:0	95:5	80:20	70:30	55:45	40:60
最大ピーク位置(μm)	2.14	2.15	2.03	1.98	1.90	0.98
0.1～20 μmの範囲の細孔容積の合計(cm³/g)	0.68	0.69	0.67	0.60	0.52	0.41
最大ピーク以外のピーク位置	—	0.010	0.021	0.023	0.032	0.052
(1) 膜質	△	○	○	○	△	×(一部)
(2) インク吸収速度	○	◎	○	○	△	△
(3) インク吸収能	×	△	○	○	○	△
(4) はっ水性	R9	R8	R8	R7	R7	R6
(5) 画像濃度	1.45	1.80	1.85	1.82	1.75	1.51
評価判定	不合格	合格	合格	合格	合格	不合格

【0084】<実施例7、およびその評価>実施例1で 50 得た被記録媒体100に対して、先の評価方法と同様の

インクジェットプリンターによる印字を行ない、その後熱風式乾燥炉に投入し、120°Cで1分間保持して多孔性インク受容層102を緻密化し、記録物200(図2)を得た。

【0085】記録物200に対して、先の(4)の「はつ水性」の評価項目JIS P8137のはつ水試験を行った。その結果、はつ水度はR10であった。

【0086】次に、耐光性及び耐オゾン性を評価するために下記の(6)の「保存安定性」の評価項目を追加して行った。

【0087】(6)保存安定性(耐光性、耐オゾン性)印字定着した記録物200を、室内に3ヶ月曝露し、変色度合(退色)を確認し、全く変化無いものを「○」とし、若干色落ちしているものを「△」とし、完全に退色

しているものを「×」とした。

【0088】記録物200の保存安定性の評価結果は「○」であった。

【0089】実施例8および比較例4

実施例1および比較例1で得た被記録媒体100に対して、不図示の印字速度を変更が可能な、すなわち、印字パス数を4パス、3パス、2パス、1パスと変更可能なプリンターを用いて印字を行い、(2)のインク吸収速度の評価を行った。

【0090】結果を表3に示した。本発明の被記録媒体100は印字速度を速くした場合にもインク吸収は良好であった。

【0091】

【表3】

表 3

パス数	実施例8	比較例4
4パス	○	○
3パス	○	△
2パス	○	×
1パス	○	×

【0092】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、記録画像の退色が防止され、耐水性や保存安定性が良好で、しかも高い色濃度の記録画像を得る為に多量のインクを使用した場合でも、滲み、溢れなどが生じず、更に印字パス数を少なくするなどの高速印字に対しても吸収が良好な被記録媒体を提供できる。

【0093】しかも、この被記録媒体のインク受容層は、一層で構成できるので製造も容易であり、さらには、基材の種類の制限も緩和できる。

【0094】また、本発明によれば、上述のような良好な記録画像を形成する記録方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の被記録媒体の一例を示す模式的断面図である。

【図2】記録後、多孔性インク受容層を緻密化して得た記録物の一例を示す模式的断面図である。

【符号の説明】

100 被記録媒体

101 基材

102 多孔性インク受容層

200 記録物

201 基材

202 細密化された樹脂層

【図1】



【図2】

